## BEST AVAILABLE COPY

# METHOD AND APPARATUS FOR WASHING SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL GAS OR LIQUEFIED GAS

Patent number:

JP63179530

Publication date:

1988-07-23

Inventor:

OKOCHI ISAO; KUBOTA MASAYOSHI; MATSUZAKI HARUMI; TAKAHASHI

SANKICHI; MOCHIZUKI YASUHIRO

Applicant:

HITACHI LTD.

Classification:

- international:

B08B3/00; G11B5/84; H01L21/304; B08B3/00; G11B5/84; H01L21/02; (IPC1-7):

B08B3/00; G11B5/84; H01L21/304

- european:

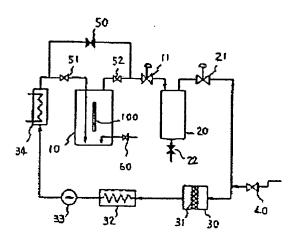
Application number: JP19870009859 19870121 Priority number(s): JP19870009859 19870121

View INPADOC patent family

Report a data error here

#### Abstract of JP63179530

PURPOSE:To make it possible to ensure removal of very minute contaminated material quickly, by bringing filtered and cleaned supercritical gas or liquefied gas into contact with the contaminated material, which is attached to a sub strate and with which the substrate is impregnated, and by extracting the con taminated material into the supercritical gas or the liquefied gas. CONSTITUTION: A first container 10 and a second container 20, which contain a plurality of semiconductor wafers 100, are linked with a pressure regulating valve 11. A pressure regulating valve 21 is arranged at the outlet of the con tainer 20 and linked to a filter 30. The filter is linked to the first container 10 again through a cooler 32, a pressure pump 33 and a heater 34. Thus a circulating system is constituted. Mixed material in gas is removed in the filter 30. The gas is made to be in a supercritical state, and a contaminated material in the semiconductor wafer 100 is extracted into the gas. The supercritical gas including the contaminated material is recovered into the container 20, which is kept at a critical point or less. The contaminated material is recovered with a filtering material, and the clean gas is recirculated. Thus the circulating gas can be kept clean, and washing effect can be displayed.



Family list 2 family member for: JP63179530 Derived from 1 application. Back to JP63179530

METHOD AND APPARATUS FOR WASHING SUBSTRATE USING SUPERCRITICAL GAS OR LIQUEFIED GAS

Publication info: **JP2574781B2 B2** - 1997-01-22 **JP63179530 A** - 1988-07-23

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### 响日本国特許庁(JP)

10 特許出願公開

## 母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63 - 179530

@Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和63年(1988) 7月23日

H 01 L 21/304 B 08 B 3/00 D-7376-5F

6420-3B

Z-7350-5D 審査請求 未請求 発明の数 4 (全 7 頁)

❷発明の名称

四発

G 11 B

超臨界ガス又は液化ガスによる基板の洗浄方法およびその装置

. ②特 顧 昭62-9859

**20**出 願 昭62(1987)1月21日

砂発 明 者 大 河 内

5/84

功 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

久保田

2/10

昌良

究所内 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

者

暗 美

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

**砂発明者 高橋** 

燥 吉

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研

究所内

⑪出 顧 人

明

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

②代理人

弁理士 小川 勝男

外2名

最終頁に続く

胡 制 李

1.発明の名称

超電界ガス又は被化ガスによる基板の洗浄方法 およびその粧量

- 2. 特許額求の範囲
  - 1. (1) 基板に付着・含浸した汚染物質に超臨界 ガスまたは彼化ガスを接触させて、前配符 染物質を超臨界ガスまたは液化ガス中に抽 出する第一の工程、
    - (2) 汚染物質を抽出した前記ガスを減圧し、 その減圧比を開整することによつて折出す る前記ガス中の汚染物質の平均粒長を開節 して折出する第二の工程、
    - (3) 前記試圧したガスを建過することにより ガス中に飛散する折出物を輸去し、該ガス を清浄化する第三の工程、および
  - (4) 強過した減圧ガスを昇圧して超臨界ガス または液化ガスとして前記第一の工程に供 給する第四の工程とからなることを特徴と する部数算ガスまたは液化ガスによる基礎

の洗浄方法。

- 2. 前記基板が半導体基板。磁気デイスク基板または光デイスク基板のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の洗浄方法。
- 3. 前記超臨外ガスまたは嵌化ガスがアンモニア (NHs)、二酸化炭素(COs)または短素 (Ns)などの非酸化性ガスであることを特徴 とする特許技术の範囲第1項記載の流浄方法。
- 4. (1) 基板に付着・含浸した汚染物質に、超臨 界ガスまたは被化ガスと相互溶解性が高く 酸素板界面における調和性を高める第三成 分を添加した超臨界ガスまたは被化ガスを 接触させて、前記汚染物質を該超臨界ガス または被化ガス中に抽出する第一の工程、
  - (2) 丹染物質を抽出した前記ガスを滅圧し、 その減圧比を調整することによつて析出す る前記ガス中の丹染物質の平均数径を調節 して析出する第二の工程、
  - (3) 幹記減圧したガスを認過することにより ガス中に飛散する折出物を除去する第三の

工稿、および

- (4) 濾過した減圧ガスを昇圧して超臨界ガス または被化ガスと前記第一の工程に供給す る第四の工程とからなることを特徴とする 超臨界ガスまたは被化ガスによる基板の洗 浄方法。
- 5. 前記第三成分が有機清菓、酸またはアルカリのいずれかであることを特徴とする特許請求の 範囲第4項記載の洗浄方法。
- 6。(1) 汚染物質の付着・含浸した基板を配置し、 該基板に超臨界ガスまたは液化ガスを接触 させる洗浄手段、
  - (2) 前記洗浄手段とガス通路によつて接続されてガスを滅圧し、その滅圧比を調整する ことによつて該ガス中の汚染物質の折出粒 各を顕称する析出手段。
  - (3) 前記析出手段とガス通路によつて接続されて流入するガスを濾過する濾過手段および
  - (4) 前記進過手段と前記洗浄手段との間にガ

催化ガスへ供給する供給手段および

(5) 前記供給手段と前記減圧手段との間にガス通路によつて接続されて、前記洗浄手段をパイパスするパイパス手段とからなることを特徴とする超離界ガスまたは液化ガスによる基板の洗浄装置。

#### 3. 発明の辞額な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は磁気デイスクや半導体ウエハ等の製造 プロセスにおいて基板に付着・含浸した超微組な 汚染物質を超離界ガスを用いて迅速かつ確実に除 去し得る基板の洗浄方法及びその装置に関する。

#### 〔従来の技術〕

最近、帯板状のウェハ表面に薄膜を形成するウェハ製造プロセスが注目を集めていることは周知の如くであるが、その表面の汚染を除去することは製造工程途中あるいは完成品等の品質保持にとって意大な問題となる。例えば、半導体ウェハはSi単結晶板にSiOz,SiNあるいはAg等の保護を形成し、さらには、その表面に溝を狙つ

ス通路によって接続されて減過手段側より 流入するガスを昇圧して超臨界ガスまたは、 被化ガスへ供給する供給手段とからなるこ とを特徴とする超臨界ガスまたは液化ガス による基板の洗浄装置。

- 7. 前記基板が半導体基板、磁気デイスク基板または光ディスク基板のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の洗浄装置。
- 8. (1) 汚染物質の付着・含浸した基板を配置し、 該搭板に超臨界ガスまたは液化ガスを接触 させる洗浄手段、
  - (2) 前記洗浄手段とガス道路によつて接続されてガスを被圧し、その減圧比を調整する ことによつて該ガス中の汚染物質の折出教 径を調整する折出手段、
  - (3) 前記減圧手段とガス通路によつて接続されて流入するガスを減過する減過手段、
  - (4) 前記減過手段と前記洗浄手段との間にガス通路によって接続されて減過手段側より 流入するガスを昇圧して超臨昇ガスまたは

て国路を形成するが、これらの製造出ず、有効な洗 表面への汚染物質の付着は選けられず、有効な洗 沙方の分野も同様であり、例えば、磁気デイスク を例題にとれば、AR-Mac合金の表面に 付着する油脂、その他の有機物の洗浄除去を見 の後の薄膜形成にとつ方法に破みて成されたもので これらの糸板の洗浄方法に破みて成されたもので あり、以下に、表面に構すなわち線幅を有する半 準体ウエハを中心に説明する。

近年、半導体の集積回路は大規模化し、その集積度の増加に伴つて着板に刻まれる回路パターンの装稿は数々四以下のオーダーにまで複細化化のようでで変換がした。 CVD、素着を施す前に減ウエハの清浄に積積せねばならず、上記した線幅を阻害する。 この汚染質は、作業員あるいは変置からの発度や製造工程に使用されるガスあるいは変品等に至り、その汚染物質

も抽脂、重金属、有機物、あるいは、これらの無 機及び有機費からなる機粒子等多機であり、これ らを洗浄する技術の良否が得られる製品の良否を 決定づけるといつでも過ぎではない。また、洗浄 に引続いて、ウエハ表面に付着する水分も製造工 程にとつて不具合であり、上記した洗浄を施行し た後に該ウエハを乾燥して各工程に送り出される。

تمريا

集集質が旅祭して存在し、単に蓋発させただけではそれが折出して洗浄効果を消失し、製品歩倒りあるいは信観性を低下させる恐れが多い。また、上記した蓋気乾燥あるいは遠心力による方法によれば、微粒子等の付着を助止できるとしても、自然放置によって同様の悪影響を生ずる上に、時間も掛り、保守、保安管理に多大な労力が必要となる。

(4) ガス体、被体を使用して、かかる平準体ウェ ハを洗浄するものでは、その物浄剤であるガス 及び液中に試汚染物質、特に、微粒子等の固形 分が最入することにより、洗浄工程中に再汚染 することになり、極力、偽浄剤中に無入した汚 染物質を取り除く必要がある。

特に、特扱昭59-502137号公報に記載された 「超速界ガスによる物品の浄化方法」において は、超路界ガス中に混入し、飛散している機能 な汚染物質については何の配慮もなされておら ず、半準体プロセスのような超機額加工技術に おいては十分な清浄化方法となつていなかつた。 気乾燥と呼ばれ、水分の飲去と微粒子の再付着を 防止するといわれている。また、半導体ウェハを 容器に収納し、鉄ウエハを回転させたままで純水 を機器して水洗し、回転を持続させてウエハ袋面 に付着した水を進心力で吹き飛ばす機械的な方法 がみられる。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

上記した従来の答被処理によるウェハの統律および水洗して後に乾燥するものでは、次に済記する問題が存在する。

- (1) 洗浄剤として使用される有機作剤中には、有容・引火性・爆発性のものが少なくなく、その取り扱いに注意を要する。
- (2) 汚染の種類に応じて多様な素剤を使用し、繰返し複雑な洗浄工程を経なければならず、各溶液処理に移送する間に外気との接触によつてウェハ表面に形成される酸化被膜を酸洗浄し、さらに、付着した薬材を水洗して後に乾燥するなど洗浄・乾燥の所要時間が長くなる。
- (3) 親水による水洗を行つても、その黄水中に貯

本発明は、上記した従来技術の欠点及び要請に 臓みで、半導体ウエハ等に付着する持築物質を清 待に除去し、かつ、洗浄剤の清浄化を容易に計り 得る新規な洗浄方法及びその装置を提供するにある。

#### [問題点を解決するための手段]

該ガスの滑浄化に使用する瀘過材は少なくとも 該ウエハの線幅より小さな粒子を捕捉できるもの であつて、多孔質の金属焼結材、ガラスや石英な どの繊維材など該ガス等により溶出する有機材を バインダーとして使用していないものが好適であ る。

また、新たに原料ポンベ等から供給するガスも 上記と同様に濾過処理して使用することにより清 浄なガスとして使用できる。ここで、液化ガスを 原料として供給する場合は液状でなく、ガス状態 で濾過する方が固形分の仕分けが容易であり、処

る。 従つて、被化炭酸ガスに添加する上記第3成分をウエハの汚染物質に応じて選択し、上記したと同様に圧力及び温度を適宜に保持することによってウエハ表面を清浄にできるものであり、これらの添加材を浄化し、上記した清浄な該ガス側に添加することによって好適な洗浄を実施できる。

次に、上記した洗浄方法を繰返すことによつて 第1の容器内で清浄となった該ウエハは、その第 1の容器上流から第2の容器に迂回する経路を設けるとにより、該ガスの圧力/又は温度を保証を保証して循環しておき、第1の容器を大気圧まで減圧して、第ウェハを取り出し、前途した後段のよりと迅速に所定の条件に保持する。

さらに、拡散工程などの賃金属等をきらう工程 にあつては、通常のアルカリノ酸洗浄によつて重 金属等の難溶性汚染物質を排除し、純水で洗浄し てから、第1の該容器内に該ガスを導入し、その 臨界点以上に昇圧ノ昇進し、水洗によつて付着し 理後にそのガス圧力に対する飽和温度以下に冷却 することで容易に被化できる。

次に、半導体ウエハに付着する汚染物質によつ ては、上記した液化炭酸ガスが減ウエハ界面と完 全に接触あるいは侵速することを妨げる。このた めに、液化炭酸ガスと相互溶解性の高い有機溶媒。 酸/アルカリ等を第3成分として少量添加して混 合することによつてはウェハ昇面における親和性 を高め、汚染物質の抽出を促進させる。この第3 成分としてはCOェの際界点に近いものを選べば よい。該有機溶媒としては、炭化水洗系。ハロゲ ン化炭化水煮系、アルコール系、ケトン系が挙げ られる。例えば、ヘキサン,ペンゼン,トルエン 等の炭化水業系有機溶媒は液化炭酸ガスによく溶 解し、ジクロルメタン等のハロゲン化炭化水素系 のものも撹拌することにより溶解する。エタノー ル等のアルコール系有機溶媒では、無水のもので 被化炭酸ガスによく溶解し、アセトン等のケトン 系有機溶媒は完全に溶解する。また、酸/アルカ リとしては、HCa、HF。NH。等が好適であ

た水消を該超臨界ガスで抽出し、さらに、第2の 容器で水を回収することにより半導体ウエハの水 分を完全に除去して乾燥状態に至らしめてから上 記と同様に該ウエハを取り出し、後段の製造工程 へ送り出す。

#### (作用)

に、該ガスと相互招解性の高い有機溶媒等を添加することによつて、該ウェハ界面における試ガス 及び該溶媒の銀和性を増すので、磁々な汚染物質 の拡散を早め得る。さらに該ガスと水との相互溶 解性は小さいが、上記したと同様に、該ガスの排 出によつてウェハ表面で濃縮することなく水分を 除去し、乾燥状態となる。

また、水酸化アンモニウム/塩酸液で無機質を 除去し、その溶液を超水で洗い流してから上記の 処臓を施こしてウエハの付着水を同様に除去させ ることができる。

さらに、第2の容器は、洗浄剤とする超臨界が スの臨界点以下に減圧・調整されるから、減洗浄剤はガス状態に転じ、超臨界ガスに高位で溶解する汚染物質は平均粒径が調整されて祈出する。また、水分も被滴となつて析出することによって、 第1の容器に収納される誠ウエハに付着する汚染物質は、循環中に誠第2の容器あるいは連続材で完全に逃断され清浄化される。一般に、半導体製造に使われる純水の不純物濃度は200~50ppb

る。この顕微の添加は、貧寒器10に至る入口系 すなわち加熱器34の後流に少量注入してもよい。 関盟弁40は、COs ガスを循環系に供給するた めのものであり、該建過器30は解配した該ウエ ハの線観す法より数径の小さな混入物を撤退でき る進材31を選択的に装着する。また、該進過器 30は、第2の容器20で析出させる汚染物質の 循環せる該ガス中の狙入分も同様に捕捉する。そ して、滑浄となった該ガスを冷却器32に導入し て被化し、圧洪ポンプ33でガスの臨界圧力以上 に昇圧し、さらに加熱器34で臨界温度以上に昇 益し、超臨界ガスを放容器10に導入して、 誠ウ エハと接触させて、彼ウエハを洗浄する。この時 に、弁60を開いて、第3成分の環角を遺宝に圧 送して添加してもよい。該第1の容易10でガス 中に抽出された汚染物質は、第1の容器の圧力を 臨界点以上に保つ圧力調整弁11を介して該第2 の容器20に放圧される。核容器20は、圧力値 整弁21により選界点以下に顕繋する。あるいは、 該弁21を省略して該容器20から冷却無32直

位であり、その水分が除かれ不純物が析出する平均粒径は約0.2~0.5 pmとなる。従って、該連材の目似を現在半導体プロセス等で使用されている0.1 pm以上を錯復できる連材を用いることで該第1の容器に再供給する領環ガスは情勢に維持でき、洗浄効果を発揮することができる。

(実施例)

前まで臨界点以下のガス状態に保持するように設計してもよい。従つて、該客器20でガス体と固形分又は該分に分離され、ガス体は、圧力飼強外21を介して再びガス中の混入物を濾過して洗浄剤として使われる。ここで、弁22は、該容器20の折出物を排出させるためのものである。また、臨界点以上に昇温するための手段は、温度降下を防止することも有効である。

次に、洗浄した半導体ウエハは、該容器10を 迂回する経路の弁を開け、前後の弁51および 52を閉じて後に、大気圧まで放圧し、取り出せ ばよい。従つて、該容器10はシール材等で静結 密閉でき、フランジ等で分割・組立てできる構造 であれば好都合である。

第2回は、他の実施例を示し、アルカリノ酸洗 かし、純水で洗浄して後に該ウエハを乾燥状態に 至らしめる具体的な一例を示す。該容器10に弁 70と弁71を配置し、弁70を飼いて、腹次に 薬剤、純水を導入し弁71を関いておいて汚象物 質を洗い落し、直ちに密閉して井51,52を閉き、次いで井50を閉じて、所定の圧力/温度条件に保つて、該ウエハに付着する水濱を同様に抽出除去して乾燥させ、前記したと同操作によつて 濱浄な半導体ウエハを取り出して次の製造工程へ と送り出すことができたものである。

第 1 表

X 48 17 1	英施例 2	実施例3
エステル	油脂	*
5.6	98	5 5

次に、炭酸ガスによつて、本発明を実施した代 表例を第1表に取譲めて示す。汚染対象物として エステル・油脂・水につき、その定量を該容器 10に取納し、密度約0.75g/cmlの超臨界炭 酸ガスと接触させ、それらの定量分が完全に無く なるための炭酸ガスの消費量すなわち、洗浄に使 われる実質ガス必要量を調べ、汚染対象物の単位

に保つた容器内に回収し、さらに進材で汚染物 質を回収できるので、清浄なガスを再循環によ つて良好な洗浄及び乾燥作用を発揮する。

- (3) 溶剤としてCO2 等の不活性ガスを使用できるから無害。 場発等の危険性がなく取扱い易い。
- (4) 従来に比べ薬剤の使用を大巾に削減できる。
- (5) 洗浄に引続いて、該ウエハを直ちに乾燥状態 にでき、作業上の製品歩留りが向上する。また、

該ガスを循環しながら、清浄な該ウエハを取り 出せるから餡率的な製造プロセスを組める。

以上のように、本発明によって最適な洗浄方法と乾燥方法を構えた半導体製造プロセスを提供できるものである。又、文威で述べた如く、ディスクの製造プロセスにおいても、その表面における 汚染機構は同様であり、本発明の作用,効果を同じく発揮できることを附記する。

#### 4. 関節の無異な説明

第1回は、本発明の具体的な実施例の概念を説明する系統関を示し、第2回は、第1回中の第1の容器の本発明の他の実施例を示す系統図である。

容積(単位はリットル)当りの比率に換算して示した。従つて、実施例1,2から半導体ウエハに付着する汚染物質を除去できることを示し、その付着量とガスの頻頻流量を選定することにより所要時間を計れる。さらに、実施例3から該ウエハに付着する水液を除去し、乾燥状態(要求に応じた水分量までの状態)に至らしめ得ることを示している。

以上から、本発明の特徴である半導体ウエハの 洗浄及び乾燥作用を超臨界ガスを使用して効果的 に発揮させる該ウエハの製造プロセスを提供でき ス

#### (発明の効果)

本発明によつて、次に列記する効果がある。

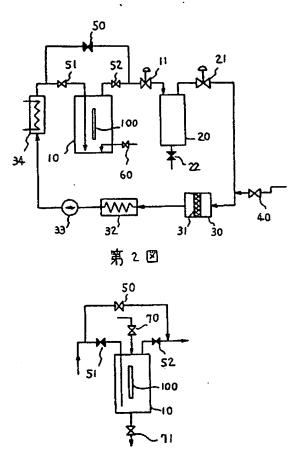
- (1) ガス中の混入物を除去し、該ガスを超臨界状態にすることにより半導体ウエハの汚染物質を該ガス側に抽出するので、該ウエハ表面で濃縮されないから、該ウエハの線幅に残留することなく洗浄できる。
- (2) 汚染物質を含有した超臨界ガスを臨界点以下

10,20…第1及び第2の容器、11,21… 圧力調競弁、30…濾過器、31…濾材、32… 冷却器、33…圧送ポンプ、34…加熱器、50, 51,52,70,71…各関閉弁、100…半 導体ウエハ。

代現人 弁理士 小川餅男







第1頁の続き

母 明 者 望 月 康 弘 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内

## AGE BLANK (USPTO)

....S PAGE BLANK (USPTO)

## This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLAPK (USPTO)